

Express Mail Label No.

Dated: _____

Docket No.: 06181/0200909-US0
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Junkyung Kim et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.:

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: POLYESTER/CLAY NANOCOMPOSITE AND
PREPARATION METHOD

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Korea, Republic of	40376/2003	June 20, 2003

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: February 20, 2004

Respectfully submitted,

By 

S. Peter Ludwig

Registration No.: 25,351

DARBY & DARBY P.C.

P.O. Box 5257

New York, New York 10150-5257

(212) 527-7700

(212) 753-6237 (Fax)

Attorneys/Agents For Applicant



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0040376
Application Number

출원년월일 : 2003년 06월 20일
Date of Application JUN 20, 2003

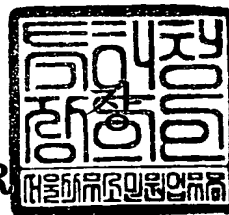
출원인 : 한국과학기술연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



2004 년 01 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0016
【제출일자】	2003.06.20
【국제특허분류】	C08K 3/34
【발명의 명칭】	폴리에스터 /클레이 나노 복합 재료 및 그 제조방법
【발명의 영문명칭】	POLYESTER/CLAY NANOCOMPOSITE AND PREPARATION METHOD THEREOF
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	박장원
【대리인코드】	9-1998-000202-3
【포괄위임등록번호】	2003-011757-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김준경
【성명의 영문표기】	KIM, Junkyung
【주민등록번호】	570516-1042011
【우편번호】	130-792
【주소】	서울특별시 동대문구 회기동 신현대아파트 3-105
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	임순호
【성명의 영문표기】	LIM, Soonho
【주민등록번호】	570413-1004818
【우편번호】	138-797
【주소】	서울특별시 송파구 잠실동 아시아선수촌아파트 5-1205
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박 민
【성명의 영문표기】	PARK, Min

【주민등록번호】	620410-1122919
【우편번호】	139-050
【주소】	서울특별시 노원구 월계동 그랑빌아파트 104-2303
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상수
【성명의 영문표기】	LEE, Sang-Soo
【주민등록번호】	670717-1051912
【우편번호】	411-352
【주소】	경기도 고양시 일산구 마두2동 강촌 우방아파트 804-602
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이건웅
【성명의 영문표기】	LEE, Geon-Woong
【주민등록번호】	700806-1646441
【우편번호】	137-030
【주소】	서울특별시 서초구 잠원동 73 신반포2차 아파트 109-203
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	마영태
【성명의 영문표기】	MA, Young Tae
【주민등록번호】	751130-1221613
【우편번호】	132-033
【주소】	서울특별시 도봉구 쌍문3동 한양아파트 3-301
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 박장원 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	16 항 621,000 원

1020030040376

출력 일자: 2004/1/7

【합계】	650,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	325,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상기 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료는 고리형 에스터 올리고머를 소수성이 향상된 층상구조의 클레이 광물과 혼합하고, 상기 고리형 에스터 올리고머를 직접 중합시키는 방법으로 제조된다. 본 발명의 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료는 용융 점도가 낮아 가공성이 탁월하고, 기계적 및 전기적 물성이 우수하므로, 각종 전자 재료에 응용되는 폴리에스터 수지를 대체할 수 있을 뿐 아니라, 종래의 포화 폴리에스터와 클레이 복합 재료의 상용성을 향상시키는 상용화제로 사용될 수도 있다.

【대표도】

도 3

【색인어】

클레이, 나노 복합 재료, 고리형 에스터 올리고머, 폴리에스터, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트

【명세서】**【발명의 명칭】**

폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 및 그 제조방법{POLYESTER/CLAY NANOCOMPOSITE AND PREPARATION METHOD THEREOF}

【도면의 간단한 설명】

도 1a는 합성법으로 제조한 고리형 에틸렌 테레프탈레이트 올리고머의 HPLC 분석 결과를 나타낸다.

도 1b는 합성법으로 제조한 고리형 부틸렌 테레프탈레이트 올리고머의 HPLC 분석 결과를 나타낸다.

도 2는 고리형 에스터 올리고머 (ETC)와 유기화 클레이 (Cloisite 30B)를 이용한 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 중합온도에 따른 시차 열 주사 분석(DSC) 결과를 나타낸다.

도 3은 고리형 에스터 올리고머 (ETC)와 유기화 클레이 (Cloisite 30B)를 이용한 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸다.

도 4는 본 발명에 따라 제조된 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 투과 전자 현미경 사진을 나타낸다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<6> 본 발명은 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

- <7> 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료를 제조하는 통상적인 방법은 다음의 두 가지가 있다.
- <8> 첫 번째 방법은 유기화 처리한 클레이의 층상 구조 사이에, 폴리에스터를 제조하기 위한 단량체, 예를 들면 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 "PET"라 한다)의 경우에는 테레프탈산 (terephthalic acid, 이하 "TPA"라 한다)과 에틸렌 글리콜(ethylene glycol, 이하 "EG"라 한다)을 삽입한 다음, 중합 반응시켜 클레이를 박리 분산시키는 것이다.
- <9> 다른 하나의 방법은 저분자량의 유기화제(intercalant)를 클레이의 실리케이트 층상 구조 사이에 삽입시켜 고분자 수지의 침투를 용이하게 한 다음, 용융된 고분자량의 PET 수지와 클레이를 컴파운딩(compounding)하여 제조하는 것이다.
- <10> 그러나 상기 첫 번째 방법의 경우, 중합도가 높은 PET를 얻기 위해서는 단량체 TPA와 EG의 당량비를 정확하게 맞추어야 하고, 중합 시에 생성되는 부산물을 완벽하게 제거하기 위해서는 압력이 1 torr 보다 낮은 정도의 고진공이 필요하며, 높은 분자량에 이르는 데에 반응시간이 지나치게 오래 걸린다. 따라서 클레이 존재 하에서 중합반응을 수행하는 것과, 이를 이용하여 나노 복합 재료를 제조하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.
- <11> 한편 고분자량의 PET 수지와 클레이를 직접 컴파운딩하는 두 번째 방법의 경우, PET 수지의 용융 점도가 높기 때문에 이들이 클레이의 층상 구조 내부로 잘 침투하지 못하고, 결과적으로 클레이의 박리 분산이 매우 어렵다는 문제가 있다.
- <12> 고리형 올리고머로부터 고분자를 제조하는 경우, 생성되는 고분자의 분자량 조절이 가능하고, 점도가 낮으며, 휘발성 물질의 생성 없이 단 시간 내에 중합 생성물을 얻을 수 있다는 것이 다수의 연구 결과를 통하여 알려졌다 (

Macromolecules, 2000, 33, 5053-5064 참조). 따라서 이러한 성질을 이용하여 폴리카보네이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 (이하 "PBT"라 한다) 등을 제조하려는 연구가 현재 활발히 진행되고 있다(*Macromolecules*, 1998, 31, 4782-4790 참조).

- <13> Xinyu Huang 등은 고리형 카보네이트 올리고머와 유기화 처리된 몬트모릴로나이트 (montmorillonite)로부터 폴리카보네이트/클레이 나노 복합 재료를 제조하는 방법과, 그 복합 재료의 특성에 관한 연구 결과를 발표한 바 있다 (*Macromolecules*, 2000, 33, 2000-2004 참조).
- <14> 한편 William McKnight 등은 폴리(비닐 부티랄)(poly(vinyl butyral, 이하 "PVB"라 한다) 존재 하에서 PBT의 고리형 올리고머를 중합시키는 경우에, 올리고머의 고리가 개환되면서 PVB 사슬과 화학결합을 형성하는 것으로 인하여, 종래의 PVB/PBT 블렌드에 비하여 두 성분 사이의 상용성이 크게 향상된다고 보고한 바 있다 (*Polymer*, 44(2003), 1835-1842 참조).

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <15> 따라서 본 발명의 목적은 클레이의 구성 최소 단위인 실리케이트 판상 구조까지 완전하게 박리된 폴리에스터/클레이 분산 고분자 수지 나노 복합 재료 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- <16> 본 발명의 다른 목적은 폐 플라스틱의 재활용을 통한 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료를 제공하는 것이다.
- <17> 본 발명의 또 다른 목적은 종래의 고분자량의 포화 폴리에스터와 클레이 복합 재료의 상용성을 향상시키는 상용화제를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

- <18> 상기와 같은 본 발명의 목적은 폐 플라스틱으로부터 추출하거나 또는 화학적 합성법으로 얻어질 수 있고, 용융점도가 낮으며, 중합속도가 빠른 고리형 에스터 올리고머(cyclic ester oligomer)를, 소수성이 향상된 층상구조의 클레이 광물, 즉, 유기화 처리된 층상 구조의 클레이와 혼합하여, 상기 고리형 에스터 올리고머가 클레이의 층상구조 사이에 삽입되도록 한 다음 중합시켜, 클레이의 구성 최소 단위인 실리케이트 판상 구조까지 완전 박리된 클레이 분산 폴리에스터 나노 복합 재료를 얻는 것을 통하여 달성된다.
- <19> 따라서 본 발명은 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 제조용 조성물, 이로부터 제조되는 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- <20> 본 발명에 따른 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 제조용 조성물은 클레이 및 클레이의 층 사이에 삽입된 고리형 에스터 올리고머로 이루어진 것으로서, 상기 조성물에 있어서, 고리형 에스터 올리고머와 클레이의 혼합 비율은 중량비로 100 : 0.1 - 10 인 것이 바람직하다.
- <21> 상기 고리형 에스터 올리고머는 PET, PBT, 폴리(에틸렌 이소프탈레이트), 폴리(2,6-디나프토에이트), 폴리(에틸렌 2,6-나프탈렌디카복실레이트) 등과 같이, 2 개의 단량체 사이의 축중합 반응을 통하여 얻어질 수 있는 폴리에스터의 올리고머인 것이 바람직하다.
- <22> 본 발명에서 사용되는 상기 고리형 에스터 올리고머는 적당한 출발물질로부터 합성하는 방법으로 얻을 수 있을 뿐 아니라, 폐 플라스틱 중의 폴리에스터로부터 해중합, 용매 추출법, 서스펜션법(suspension method) 또는 용해법(solution method)에 의하여 얻을 수도 있다. 따라서 본 발명에 따른 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 제조방법은 폐 플라스틱을 재활용하는 방법이 될 수 있다.

<23> 상기 클레이는 알루미늄 실리케이트 또는 마그네슘 실리케이트 층으로 이루어진 음전하를 띠는 필로실리케이트(phylllosilicate)와, 상기 필로실리케이트의 층 사이에 충전된 나트륨 이온(Na^+) 또는 칼륨 이온(K^+)으로 구성된 것이며, 상기 필로실리케이트는 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 헥토라이트(hectorite), 사포나이트(saponite), 베이델라이트(beidellite), 논트로나이트(nontronite), 버미큘라이트(vermiculite) 및 할로이사이트(halloysite)로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

<24> 상술한 것과 같은 본 발명에 따른 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 제조용 조성물은 적당한 유기 용매 중에서 고리형 에스터 올리고머를 유기화 처리된 클레이와 혼합하여, 상기 고리형 에스터 올리고머가 유기화 처리된 클레이의 층상 구조 사이에 삽입되도록 한 다음, 상기 유기 용매를 제거하여 얻는다. 상기 유기 용매로는 클로로포름(CHCl_3), 디클로로메탄(CH_2Cl_2) 등과 같은 할로젠 화합물, 및 테트라하이드로퓨란(THF)과 같은 극성 유기 용매를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 고리형 에스터 올리고머를 용해시킬 수 있고, 제거가 용이한 것이라면 어떤 것이라도 사용할 수 있다.

<25> 본 발명은 또한 상술한 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 제조용 조성물로부터, 유기화 처리된 클레이의 층상 구조 내에 삽입된 고리형 에스터 올리고머를 중합시켜, 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 고리형 에스터 올리고머의 중합은 $240 - 310^\circ\text{C}$ 에서 5 - 10분 동안 수행하는 것으로 충분하다. 중합 촉매로는 알킬기, 벤질기 또는 아릴기가 전이금속과 결합된 유기 금속 화합물이 적당하며, 상기 전이금속으로는 티타늄, 안티몬, 알루미늄 및 지르코늄을 들 수 있다. 중합 촉매의 구체적인 예로는 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxide), 안티몬 글리콕사이드(antimony glycoxide), 알루미늄 부톡사이드(aluminum butoxide) 및 지르코늄 에톡사이드(zirconium ethoxide)를 들 수 있다. 그러나 본

발명에서는 위에 예시된 것 이외에, 폴리에스터 중합 반응 촉매로서 일반적으로 공지되어 있는 어떤 것이라도 사용 가능하다. 중합 촉매를 사용하는 경우, 고리형 에스터 올리고머 100 중량 부에 대하여 0.05 - 2.0 중량부로 사용하는 것이 바람직하다.

<26> 상술한 방법에 따라 제조되는 본 발명의 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료는 상기 클레이 구성 최소 단위인 판상 구조의 실리케이트에서 층간 거리가 50 nm 이상 수백 nm 까지 벌어지게 되고, 궁극적으로는 판상 구조가 완전하게 박리되어 더 이상 층상의 정렬구조를 갖지 않는 상태가 되므로, 폴리에스터 매질 내에서의 클레이의 분산성이 매우 우수하게 된다.

<27> 한편, 본 명세서에서 사용된 상기 "유기화 처리된 클레이"라는 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 잘 알려진 방법에 따라 유기화제로 처리된 클레이를 의미하는 것으로서, 시판되는 제품 중에서 필요에 따라 선택하여 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 미국 Southern Clay의 Cloisite™ 계열의 유기화 클레이를 들 수 있다.

<28> 본 발명에서는 용융점도가 낮고, 중합시간이 짧은 고리형 에스터 올리고머를 사용하므로, 반응 사출성형(reaction injection molding) 또는 반응 압출(reactive extrusion) 등과 같은, 화학반응을 수반하는 반응형 성형법을 이용하여, 필요한 형태를 갖는 폴리에스터/클레이 나노 복합재료를 제조하는 것 또한 가능하다.

<29> 실시예

<30> 이하에서는 본 발명을 실시예를 들어 보다 상세히 설명한다. 그러나 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

<31> 실시예 1: 고리형 에스터 올리고머의 제조

<32> 1) 해중합을 이용한 제조

<33> PET 10g 및 o-디클로로벤젠(o-dichlorobenzene) 1.1 l 를 반응기에 넣고, PET에 대하여 3 mol%에 해당하는 양의 티타늄계 촉매, 예를 들면 $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ 를 첨가한 다음, 240℃로 가열하였다. 약 90분이 경과한 후에, 반응 혼합물의 온도를 100℃로 냉각시킨 다음 여과하여 반응하지 않은 선형 폴리머를 제거하고, 감압 증류하여 용매를 제거하였다. 고체를 재결정시킨 다음 여과하여 약 50% 수율로 고리형 에스터 올리고머를 얻었다.

<34> 2) 합성법을 이용한 제조

<35> 반응기에 디클로로메탄 (1 l), 트리에틸아민 (78.3ml, 0.57mol), 1,4-디아자바이사이클로 [2,2,2]-옥탄("DABCO", 1.49g, 13.3mmol)을 넣은 다음, 1M 테레프탈로일 클로라이드(54.14g)와, PBT의 올리고머를 제조하는 경우에는 부탄디올(24g, 23.6ml)을, PET의 올리고머를 제조하는 경우에는 EG(16.6g, 14.87ml)를 30분 - 1시간 동안에 걸쳐 일정량 씩 첨가하였다. 반응물의 온도를 상온으로 냉각시키고 암모니아수를 첨가하여 반응을 종결시켰다. 고체를 여과한 후 염산과 탈 이온수로 3회 세정 및 여과하여 60%의 수율로 고리형 에스터 올리고머를 얻었다.

<36> 3) 용매 추출법

<37> 상용화된 PET에는 일반적으로 3 중량% 정도의 고리형 에스터 올리고머가 함유되어 있다. 고리형 에스터 올리고머는 디클로로메탄 또는 테트라하이드로퓨란 등에 용해되므로, 상용화된 PET로부터 용매 추출법을 이용하여 고리형 에스터 올리고머를 얻었다.

<38> 4) 서스펜션법(suspension method)

<39> PET 고분자와 선형 올리고머는 용해되지 않고, 고리형 에스터 올리고머만 용해되는 탄화 수소 용매, 예를 들어 헥사데칸(hexadecane)에 PET를 넣고, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ 와 같은 티타늄계 촉매를 넣은 다음, 200℃에서 용매를 환류하면서 반응 시킨 후 여과하여 고리형 에스터 올리고

머를 얻었다. PET 수지 대신 비스(β -하이드록시에틸)테레프탈레이트(bis(β -hydroxyethyl)terephthalate, "BHET")를 이용하는 경우에도 비슷한 결과를 얻을 수 있다.

<40> 5) 용해법(solution method)

<41> PET 고분자, 선형 올리고머, $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ 또는 $Al(O-i-C_3H_7)_4$ 등의 촉매 및 고리형 에스터 올리고머가 모두 용해되거나 또는 용해되지 않는 용매, 예를 들어 1-메틸나프탈렌(1-methylnaphthalene)에 BHET를 넣고 1시간 동안 가열한 다음, EG와 용매를 증류하여 제거하고, 잔류물에 Sb_2O_3 또는 $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ 촉매를 소량 첨가하였다. 그 다음 상온으로 냉각시키고 여과하여 고리형 에스터 올리고머를 얻었다.

<42> 도 1a는 합성법으로 제조한 고리형 에틸렌 테레프탈레이트 올리고머의 HPLC 분석 결과를 보여주는 것으로서, 이로부터 생성물의 고리 크기에 따른 분포량을 알 수 있다.

<43> 도 1b는 합성법으로 제조한 고리형 부틸렌 테레프탈레이트 올리고머의 HPLC 분석 결과를 보여주는 것이다. 이로부터, 생성물의 고리 크기에 따른 분포량과, 생성물 중에 이합체(dimer) 및 삼합체(trimer)가 주류를 이루고 있다는 것을 알 수 있다.

<44> 실시예 2: 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 제조

<45> 디클로로메탄(1ℓ)에, 실시예 1에서 설명한 방법에 따라 얻은 고리형 에스터 올리고머 100 중량부와, Cloisite 30B™ (미국 Southern Clay사 제품) 1, 3 및 5 중량부를 각각 가하여, 상기 고리형 에스터 올리고머를 클레이의 층상구조 내에 삽입하였다. 용매로 사용된 디클로로메탄을 제거한 다음, 올리고머와 클레이의 혼합물을 밀폐된 용기에 넣고 100℃에서 20분 동안 가열하면서 진공 펌프를 사용하여 잔류 수분과 용매를 제거하였다. 올리고머와 클레이 혼합물의 온도를 240 - 280℃로 가열하여 올리고머를 용융시키고, $Ti(O-$

$i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ 0.1 중량부를 첨가한 다음, 5 - 10분 동안 중합시키고, 얼음물로 냉각시켜 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료를 얻었다.

<46> 도 2는 고리형 에스터 올리고머와 유기화 클레이를 각각 240, 260, 280 및 310℃에서 5 - 10분 동안 중합시켜 제조한 PET/클레이 나노 복합 재료의 시차 열 주사 분석 결과를 보여주는 것이다. 상용화된 포화 폴리에스터를 얻기 위해 소요되는 중합시간이 통상 24시간 이상인데 반하여, 본 발명에서는 고리형 에스터 올리고머를 사용함으로써, 280℃ 이상의 온도에서 10분 정도 중합시키는 것만으로도 올리고머를 완전하게 중합시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다.

<47> 도 3은 상기 실시예 2에서 제조된 PET/클레이 나노 복합 재료의 X-선 회절 분석 결과이다. 중합 온도 상승에 따라, 6°부근에서 피크가 관찰되지만 매우 미약하고, 2.5°근처의 X-선 회절 피크가 완전히 사라진 것을 관찰할 수 있다. 즉, 본 발명에 따라 제조된 나노 복합 재료 중의 유기화 클레이가 완전 박리되었다는 것을 보여준다. 그 외에, 클레이의 함량 변화에 관계 없이 유사한 현상이 관찰되지만, 고리형 에스터 올리고머 100 중량부에 대하여 클레이의 함량이 10 중량부 이내, 바람직하게는 5 중량부 이내인 경우에 그 효과가 매우 크다는 것을 확인할 수 있다.

<48> 도 4a는 실시예 2에서 제조한 클레이와 고리형 에스터 올리고머로 이루어진 혼합물의 투과전자현미경 사진으로서, 고리형 에스터 올리고머가 클레이 실리케이트의 판상구조에 삽입 (intercalation)되어 클레이의 층간 간격이 넓어졌다는 것을 보여준다.

<49> 도 4b는 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 투과전자 현미경 사진으로서, 클레이의 구성 최소 단위인 실리케이트 판상 구조가 50 nm 이상 박리되었다는 것과, 종래의 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료에 비하여 폴리에스터 매질 내에서의 클레이 입자의 분산성이 우수하다는 것을 보여준다.

【발명의 효과】

- <50> 본 발명에 따라 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 및 그 제조방법이 제공되었다.
- <51> 본 발명에 따른 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 제조방법은, 수 평균 분자량이 20,000 내지 200,000 범위인 폴리에스터 매질 내에 클레이 입자가 균일하게 분산된, 즉 전자 재료로서 사용되기에 적합한 정도의 기계적 강도와, 열 및 전기적 성질을 갖는 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료를 10분 이내에 얻을 수 있게 한다.
- <52> 또한, 본 발명에 따른 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료는 용융 점도가 낮은 고리형 에스터 올리고머로부터 제조되므로 가공성이 탁월하며, 종래의 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료에 비하여 클레이 입자의 분산성이 우수하다.
- <53> 그러므로 본 발명에 따른 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료는 각종 전자 재료에 응용되는 폴리에스터 수지를 대체할 수 있을 뿐 아니라, 종래의 포화 폴리에스터와 클레이 복합 재료의 상용성을 향상시키는 상용화제로 사용될 수도 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

고리형 에스터 올리고머와 클레이의 비율이 중량비로 100 : 0.1 - 10이고, 상기 고리형 에스터 올리고머가 클레이의 층상 구조 내에 삽입되어 있는, 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 제조용 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 고리형 에스터 올리고머가 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 이소프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(2,6-디나프토에이트) 및 폴리(에틸렌 2,6-나프탈렌디카복실레이트)로 구성된 군에서 선택되는 폴리에스터의 올리고머인, 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 제조용 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 클레이가 알루미늄 실리케이트 또는 마그네슘 실리케이트 층으로 이루어진 음전하를 띠는 필로실리케이트, 및 상기 필로실리케이트의 층 사이에 충전된 나트륨 이온 또는 칼륨 이온으로 구성된 것인 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 제조용 조성물.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 필로실리케이트가 몬트모릴로나이트, 헥토라이트, 사포나이트, 베이델라이트, 논트로나이트, 버미큘라이트 및 할로이사이트로 구성된 군에서 선택되는 것인 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료 제조용 조성물.

【청구항 5】

폴리에스터가 클레이의 층상 구조 내에 삽입되어 상기 클레이의 판상 구조가 50 nm 이상 박리되어 있으며, 상기 폴리에스터와 클레이의 비율이 중량비로 100 : 0.1 - 10인, 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 폴리에스터가 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 이소프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(2,6-디나프토에이트) 및 폴리(에틸렌 2,6-나프탈렌디카복실레이트)로 구성된 군에서 선택되는 것인 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 상기 클레이가 알루미늄 실리케이트 또는 마그네슘 실리케이트 층으로 이루어진 음전하를 띠는 필로실리케이트, 및 상기 필로실리케이트의 층 사이에 충전된 나트륨 이온 또는 칼륨 이온으로 구성된 것인 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료.

【청구항 8】

제 7 항에 있어서, 상기 필로실리케이트가 몬트모릴로나이트, 헥토라이트, 사포나이트, 베이델라이트, 논트로나이트, 버미큘라이트 및 할로이사이트로 구성된 군에서 선택되는 것인 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료.

【청구항 9】

고리형 에스터 올리고머와 유기화 클레이를 혼합하여 상기 고리형 에스터 올리고머가 클레이의 층상 구조 사이에 삽입된 혼합물을 얻고, 상기 고리형 에스터 올리고머를 중합시켜 클

레이의 판상 구조를 50 nm 이상 박리시키는 것을 포함하는, 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 제조방법.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 중합 온도가 240 - 310℃인 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 제조방법.

【청구항 11】

제 9 항에 있어서, 중합 시간이 5 - 10분인 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 제조방법.

【청구항 12】

제 9 항에 있어서, 상기 폴리에스터와 클레이의 혼합 비율이 중량비로 100 : 0.1 - 10인 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 제조방법.

【청구항 13】

제 9 항에 있어서, 상기 폴리에스터가 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리(에틸렌 이소프탈레이트), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(2,6-디나프토에이트) 및 폴리(에틸렌 2,6-나프탈렌디카복실레이트)로 구성된 군에서 선택되는 것인 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 제조방법.

【청구항 14】

제 9 항에 있어서, 상기 클레이가 알루미늄 실리케이트 또는 마그네슘 실리케이트 층으로 이루어진 음전하를 띠는 필로실리케이트, 및 상기 필로실리케이트의 층 사이에 충전된 나트륨 이온 또는 칼륨 이온으로 구성된 것인 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 제조방법.

【청구항 15】

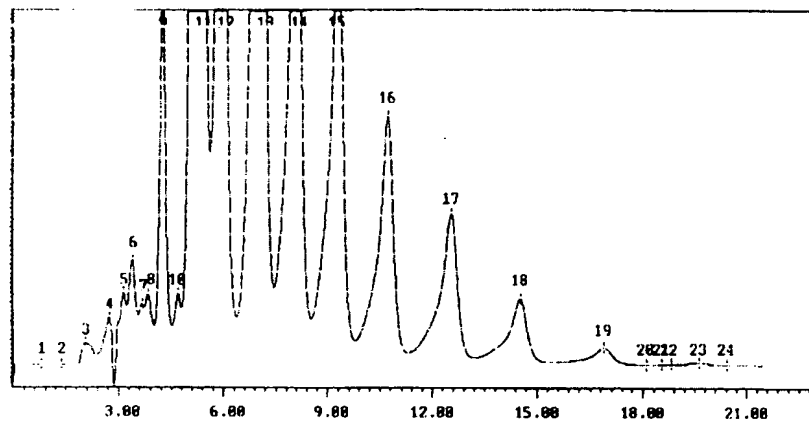
제 14 항에 있어서, 상기 필로실리케이트가 몬트모릴로나이트, 헥토라이트, 사포나이트, 베이델라이트, 논트로나이트, 버미큘라이트 및 할로이사이트로 구성된 군에서 선택되는 것인 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 제조방법.

【청구항 16】

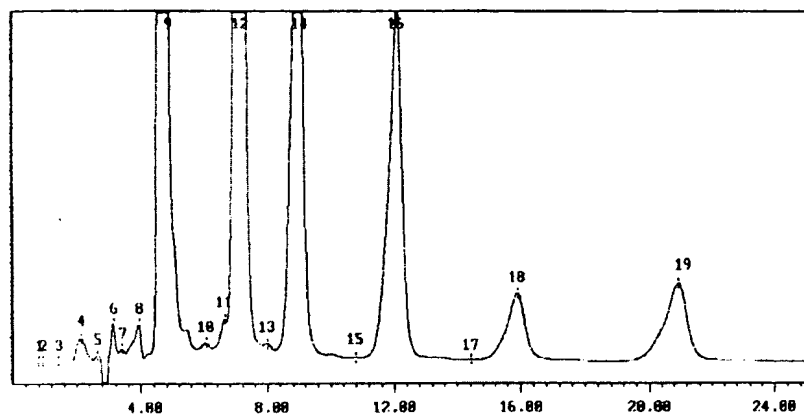
제 9 항에 있어서, 상기 중합 반응을 반응 사출성형 및 반응 압출로부터 선택되는, 화학 반응을 수반하는 반응형 성형법에 의하여 수행하는 것을 특징으로 하는 폴리에스터/클레이 나노 복합 재료의 제조 방법.

【도면】

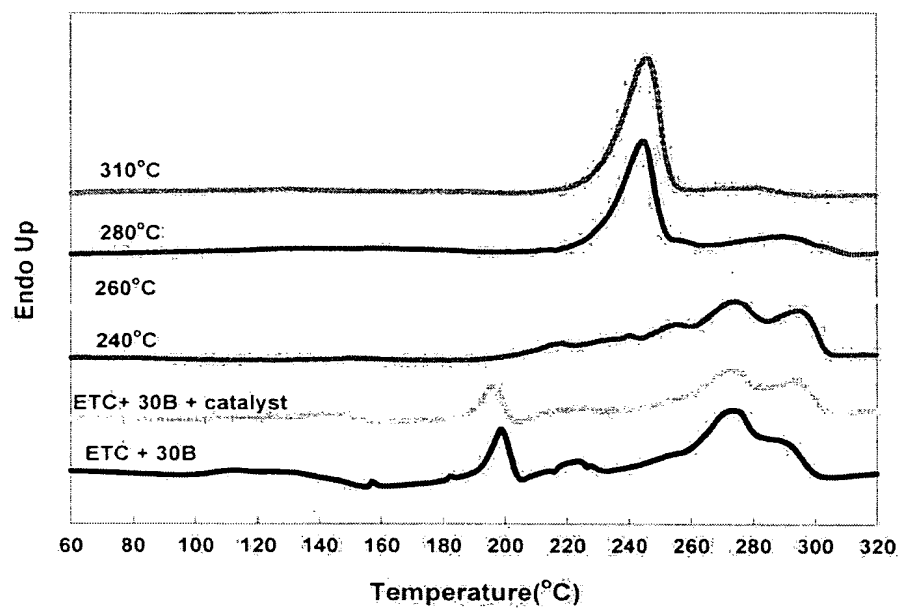
【도 1a】



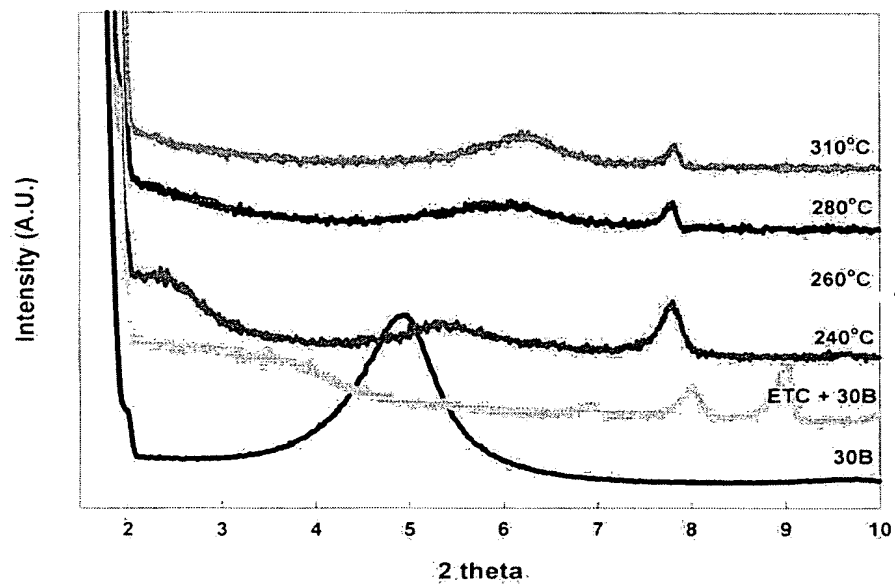
【도 1b】



【도 2】



【도 3】



【도 4a】



【도 4b】

